云 南 植 物 研 究 1990; 12(3):330—334
Acta Botanica Yunnanica

金丝矮陀陀植物中的二个新甾体生物碱甙

邱明华 聂瑞麟* 周 俊

（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室，昆明650204）

摘要 从金丝矮陀陀植物中得到了二个新甾体生物碱甙——矮陀陀甙A、B。经光谱分析，结构测定，分别为20α-二甲胺-3-O-β-D葡萄糖基-5α-孕甾烷醇和20α-二甲胺-3-O-β-D葡萄糖基-5(6)-孕甾烯醇。

关键词 金丝矮陀陀；甾体生物碱甙；矮陀陀甙A、B

TWO NEW STEROIDAL ALKALOID GLYCOSIDES FROM PACHYSANDRA AXILLARIS

Qiu Minhua, Nie Ruilin, Zhou Jun

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica,* Kunming 650204)

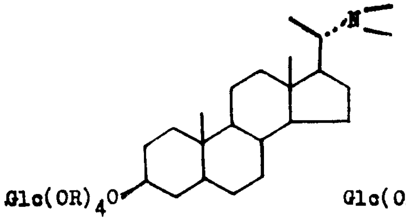
Abstract Two new steroidal alkaloid glycosides were isolated from *Pachysandra axillaris* Franch. The structures have been elucidated as 20α-dimethylamino-3-O-β-D-glucopyranosyl-5α-pregnanol and 20α-dimethylamino-3-O-β-D-glucopyranosyl-5(6)-pregnenol for pachyaxioside A, B; respectively by means of spectroscopic analysis (IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR and MS).

Key words *Pachysandra axillaris*; Steroidal alkaloid glycoside; Pachyaxioside A, B

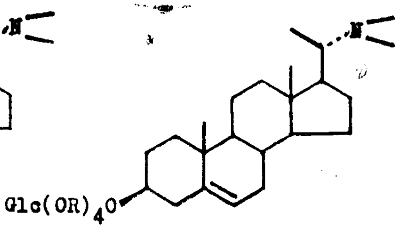
我们曾报道了金丝矮陀陀（*Pachysandra axillaris* Franch.）植物中的甾体生物碱矮陀陀胺碱A、B[1] (pachyaximine A and B) 和异螺旋富贵草碱[2] (iso-spiropachysine) 的结构。本文报道矮陀陀甙A和B (pachyaxioside A and B) 这两个新甾体生物碱甙的结构测定。它们分别为20α-二甲胺-3-O-β-D-葡萄糖基-5α-孕甾烷醇 (20α-dimethylamino-3-O-β-D-glucopyranosyl-5α-pregnanol)（1）和20α-二甲胺-3-O-β-D葡萄糖基-5(6)-孕甾烯醇 (20α-dimethylamino-3-O-β-D-glucopyranosyl-5(6)-pregnenol)（2）。

1989-06-14收稿

* 通迅联系人



1　R= H
3　R= Ac



2　R= H
4　R= Ac

矮陀陀甙 A 的质谱出现m/z 72 (100) 的基峰是典型20α-二甲胺基孕甾类生物碱特征[3]。^{1}H NMR的三个甲基信号 δ 0.607 (3H, s)、0.693 (3H, s)、0.854 (3H, d, J =6.1 Hz) ppm, ，分别为18、19、21甲基氢的信号。2.177 (6H, s) 是二甲胺的两个甲基。糖端基氢信号在δ 5.101 (d, J =7.8 Hz)，示糖基为β-构型。^{13}C NMR糖基信号δ 102.22、75.37、78.64、71.90、78.22、62.95 ppm进一步证实β-D葡萄糖基存在。将其^{13}C NMR数据与我们以青香桂(*Sarcococca ruscifolia*)植物中得到的青香桂碱D (SD)[1]—20α-二甲胺-3β-5α-孕甾醇(3β-hydroxy-20α-dimethylamino-5α-pregnane) (sarcorucinine D) 比较，看出两者四个环的结合方式是一致的。若SD化合物成甙，则按糖甙位移规律，α碳应低场位移，β碳应高场位移，这里矮陀陀甙A比之SD，C_3低场位移6.12 ppm，C_2、C_4分别高场位移1.43、3.28ppm，完全符合糖甙位移效应[4]，且A、B环值与3-O-β-D-葡糖基成甙的甾族化合物亦一致[5]。由此可见青香桂碱D应是矮陀陀甙A的甙元。继将1常法乙酰化，得到它的四乙酰化物3：mp 174—178°C。m/z 677 (M$^+$)，结合^{13}C推定其分子式为$C_{29}H_{51}O_6N$，m/z 331的弱峰示四乙酰葡萄糖基的存在。在^{1}H NMR中，18、19、21甲基信号出现在 δ 0.642 (3H, s). 0.781 (3H, s)、0.879 (3H, d, J =5.92 Hz)；四个乙酰甲基δ2.086、2.048、2.028、2.011 (3H, s)；二甲胺甲基δ 2.191 (6H, s)ppm；糖端基氢δ4.596 (d, J =8.0 Hz)。在^{13}C NMR 中，18、19、21甲基碳分别为 δ 12.29、12.35、10.05；葡萄糖基为 δ99.58、71.65、71.74、68.79、73.03、62.22 ppm，结合DEPT 技术与母体化合物比较可确定它们各碳归属，见表1所示。这样推定矮陀陀甙A的结构为20α-二甲胺-3-O-β-D-葡萄糖基-5α-孕甾烷醇。

矮陀陀甙 B 的MS也出现m/z 72 (100) 示20α-二甲胺孕甾生物碱类的特征峰。^{1}H NMR中18、19、21甲基信号分别为δ0.624 (3H, s)、0.936 (3H, s)、0.861 (3H, d, J =6.2 Hz)；二甲胺甲基出现于2.177 (6H, s)；另在δ 5.360 (1H, brd, J =5.0 Hz) 出现一烯氢质子信号。糖端基氢δ 5.101 (d, J =7.8 Hz) 示β构型。其^{13}C NMR中，，18、19、21三个甲基信号分别出现在δ12.25、19.45、10.25 ppm；糖基碳信号δ 102.65, 75.37、78.45、71.81、78.22、62.94 ppm，示其亦存在一个3-O-β-D-葡萄糖基，C、D环的碳值与矮陀陀甙A等同类化合物基本一致。但在δ 140.99 (C)、121.95 (CH) 出现两个烯碳信号，并使之19角甲基比之矮陀陀

表1 生物碱1—4的^{13}C NMR化学位移和DEPT数据(δ ppm)

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts and DEFT of compounds 1—4 (δ: ppm)

Carbon No:	SD	1	2	3	4	DEPT
1	37.1	37.30	37.55	37.05	37.27	CH_2
2	31.5	30.07	30.31	29.31	29.51	CH_2
3	71.2	77.32	78.45	79.72	80.05	CH
4	38.2	34.92	39.40	34.66	38.97	CH_2
5	45.0	44.71	140.99	44.85	140.40	1, 3 CH 2, 4 C
6	28.8	29.01	121.95	28.86	122.16	1, 3 CH_2 2, 4 CH
7	32.1	32.34	32.24	31.96	32.11	CH_2
8	35.5	35.60	32.07	35.50	31.90	CH
9	54.5	54.57	50.45	54.48	50.26	CH
10	35.5	35.79	36.99	35.63	36.77	C
11	21.3	21.48	21.30	21.25	21.08	CH_2
12	39.9	40.02	39.70	39.86	39.60	CH_2
13	41.8	41.75	41.48	41.55	41.82	C
14	56.7	56.78	57.03	56.67	56.94	CH
15	24.1	24.33	24.33	24.07	24.14	CH_2
16	27.7	28.07	28.07	27.65	27.65	CH_2
17	54.9	55.48	55.36	54.92	54.82	CH
18	12.3	12.35	12.25	12.29	12.14	CH_3
19	12.3	12.52	19.45	12.35	19.36	CH_3
20	61.2	61.12	61.12	61.22	61.22	CH
21	10.0	10.25	10.25	10.05	10.01	CH_3
NMe_2	39.9	40.02	40.02	39.86	39.86	CH_3
Glc-1′		102.22	102.65	99.58	99.69	CH
2′		75.37	75.37	71.65	71.71	CH
3′		78.64	78.45	71.74	71.79	CH
4′		71.90	71.81	68.99	68.74	CH
5′		78.22	78.22	73.03	73.03	CH
6′		62.59	62.94	62.22	62.22	CH_2
				170.62	170.60	
				170.30	170.30	C
				169.38	169.26	
				169.25	169.38	
4×OAc				20.60	20.60	
				20.69	20.68	CH_3
				20.72	20.71	
				20.58	20.58	

注：1、2用Py-d_5作溶剂测定；3、4用$CDCl_3$作溶剂测定

SD＝青香桂碱D(sarcorucinine D)(20α-dimethylamino-3β-pregnanol)

甙A的19甲基低场位移6.93 ppm，据其化学位移，裂分特征与具有 3-O-β-D-葡萄糖基的5甾烯类化合物是一致的[5]。继将矮陀陀甙B常法乙酰化得化合物4，其 m/z 675 (M^+)，由此推算原母体化合物2的分子量为507，相应分子式为 $C_{29}H_{49}NO_6$，m/z 331 (0.2) 为四乙酰葡萄糖基。其^1H NMR，18、19、21甲基分别为：0.674 (3H, s)，0.956 (3H, s)、0.894 (3H, d, J =5.88 Hz)；2.068、2.058、2.028、2.011 (各3H, s) 为四个乙酰甲基；二甲胺甲基2.191 (6H, s)；C_6烯氢5.374 (1H, brd, J =5.1 Hz)；糖端基氢4.596 (d, J =8.0 Hz) ppm。其^{13}C NMR 与母体化合物2及类似化合物比较，它们各碳归属给予确认，（见表1）。至此可推定矮陀陀甙B为20α-二甲胺-3-O-β-D-葡萄糖基-5(6)-孕甾烯醇。

实 验 部 分

熔点用显微熔点仪测定，温度未经校正。^1H NMR和^{13}C NMR、DEPT 用 Bruker AM-400超导核磁共振仪测定，内标TMS，溶剂$CDCl_3$，C_5D_5N。化学位移δ (ppm)。MS用Finnigan-4510型质谱仪测定，电子轰击 (EI)：70 eV。IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度仪测定，KBr压片。旋光度用JASCO J-20C型自动记录旋光仪测定。

金丝矮陀陀植物样品 (45 kg) 用95% EtOH提取，所得到的浸膏用5% HAc溶液处理后得到粗碱。粗碱溶于氯仿，用不同 pH 值的缓冲溶液分配提取得到不同碱性的生物碱部分。在用3% HCl 溶液处理所得的酸水相，用NH_4OH 碱化后，$CHCl_3$ 提取得到强碱性总生物碱 (Pa-s) 96 g。经氧化铝、硅胶反复柱层析，分离到六个甾体生物碱。极性最大的两个为矮陀陀甙A(1)，矮陀陀甙B(2)，分别得到160 mg，110 mg；得率分别为0.00036%和0.00024%。

矮陀陀甙A (1) mp 245—248°C，$[\alpha]_D^{22}+14.8°$ (C. 0.257, Py)。IRν_{max}^{KBr}：3440，2920，2860，1450，1380，1025 cm^{-1}。MS m/z (%)：328，283，262，145，121，105，93，84，72 (100，基峰)，58 (4)，41 (6)。^1H NMR δ (ppm, Py-d_5)：5.101 (1H, d, J =7.80 Hz, 1′-H)，5.201 (m, 4 ×OH)，4.613 (m)，4.476 (m)，4.344 (m)，4.110 (m)，4.014 (m)（糖上氢质子）。0.854 (3H, d, J =6.1 Hz, 21-CH_3)，0.696 (3H, s, 19-CH_3)，0.607 (3H, s, 18-CH_3)。^{13}C NMR和DEPT数据见表1。用吡啶-醋酸酐常法乙酰化，可得其四乙酰化物3：mp 174—178°C。IRν_{max}^{KBr}：2940,2870,1750,1440,1375,1230，1040 cm^{-1}。MS m/z(%)：677 (M^+)，662 (M^+-CH_3, 0.1)，331 (0.2)，330 (0.4)，258 (10)，256 (20)，243 (40)，207 (47)，200 (12)，72 (100,基峰)，58 (8)。^1H NMR δ (ppm, $CDCl_3$)：5.211 (1H, dd, J =9.6, 9.6 Hz, 3′-H)，5.085 (1H, dd, J =9.6, 9.6 Hz, 4′-H)，4.982 (1H, dd, J =9.6, 8.0 Hz, 2′-H)，4.596 (1H, d, J =8.0 Hz, 1′-H)，4.264 (1H, dd, J =12.35, 4.76 Hz)，4.113 (1H, dd, J =12.35, 3.34 Hz) (6′-CH_2OAc)，3.681 (1H, m, 5′-H)，3.649 (1H, m, 3-H)，2.191 (6H, s, NMe_2)，2.086，2.048，2.028，2.011 (各3H, s, 4 ×OAc)，0.879 (3H, d, J =5.92 Hz, 21-CH_3)，0.781 (3H, s, 19-CH_3)，0.642 (3H, s，18-CH_3)。^{13}C NMR和DEPT数据见表1。

矮陀陀甙B（2） mp 258—261℃，〔α〕$_D^{22}$-48.5°（c 0.411，Py）。IRν_{max}^{KBr}：3440，1650，1450，1380，1025 cm^{-1}。MS m/z (%)：72（100，基峰），58，44。^1H NMR δ (ppm，Py-d_5)：5.360 (1H，brd，J=5.0Hz，6-H)，5.201 (m，4×OH)，5.101 (1H，d，J=7.80 Hz，1′-H)，4.613 (m)，4.476 (m)，4.344 (m)，4.110 (m)，4.014 (m)(糖上氢质子)，2.177 (6H，s，NMe_2)，0.936 (3H，s，19-CH_3)，0.861 (3H，d，J=6.2 Hz，21-CH_3)，0.624 (3H，s，18-CH_3)。^{13}C NMR和DEPT数据见表1。**用吡啶-醋酸酐常法乙酰化，得其四乙酰化物4**：mp 192—194℃。IRν_{max}^{KBr}：2960，2940，2870，1750，1440，1370，1230，1040 cm^{-1}。MS m/z (%)：675 (M^+)，660 (M^+-CH_3，0.2)，331 (0.2)，328 (0.5)，256 (20)，240 (30)，200 (12)，72 (100，基峰)，58 (10)。^1H NMR δ (ppm，$CDCl_3$)：5.374 (1H，brd，J=5.1 Hz，6-H)，5.202 (1H，dd，J=9.6，9.6Hz，3′-H)，5.085 (1H，dd，J=9.6，9.6 Hz，4′-H)，4.981 (1H，dd，J=9.6，8.0 Hz，2′H)，4.596 (1H，d，J=8.0 Hz，1′-H)，4.262 (1H，dd，J=12.35，4.74 Hz)，4.113 (1H，dd，J=12.35，3.34 Hz)(6′-CH_2OAc)，3.680 (1H，m，5′-H)，3.581 (1H，m，3-H)，2.190 (6H，s，NMe_2)，2.086，2.058，2.028，2.011 (各3H，s，4×OAc)，0.956 (3H，s，19-CH_3)，0.894 (3H，d，J=5.88 Hz，21-CH_3)，0.674 (3H，s，18-CH_3)。^{13}C NMR和DEPT数据见表1。

参考文献

1 邱明华，聂瑞麟，汪勋，周俊．植物学报，1989；31（7）：535—539

2 邱明华，聂瑞麟，李忠荣，周俊．*Phytochemistry* 1989；（印刷中）

3 菊池彻，上尾庄一郎，西永俊也，井深俊郎，加藤 旭．药学杂志（日）1967；57（6）：631—639

4 田中治．药学杂志（日）1985；105：323—351

5 Agrawal P K, Jain D C, Gupta R K. and Thakur R S. *Phytochemistry*, 1985; 24 (11): 2479—2496